

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Monique PEREZ Y JORBA

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

—X—
Contribution à l'étude de phases formées par
l'oxyde de germanium avec quelques oxydes
d'éléments trivalents.
—X—

Soutenue le 21 mai 1969 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAUDRON Président

M. A. MICHEL }
M. P. HAGENMULLER } Examinateurs
M. R. COLLONGUES }

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Monique PEREZ Y JORBA

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Contribution à l'étude de phases formées par
l'oxyde de germanium avec quelques oxydes
d'éléments trivalents.

Soutenue le 21 mai 1969 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAUDRON

Président

M. A. MICHEL

M. P. HAGENMULLER

M. R. COLLONGUES

Examineurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026



MÉMOIRES DE THÈSE

LABORATOIRE DE CHIMIE APPLIQUÉE DE L'ÉTAT SOLIDE

(Professeur R. COLLONGUES)

CENTRE D'ÉTUDES DE CHIMIE MÉTALLURGIQUE

15, rue Georges-Urbain — 94 - Vitry-sur-Seine

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE PHASES FORMÉES PAR L'OXYDE DE GERMANIUM AVEC QUELQUES OXYDES D'ÉLÉMENTS TRIVALENTS

Par

MONIQUE PEREZ Y JORBA

De nombreuses recherches dans notre Laboratoire ont été consacrées à l'étude des oxydes des éléments tétravalents et de leurs combinaisons avec d'autres oxydes. Les travaux les plus importants ont porté sur l'oxyde de titane, la zircone, l'oxyde de hafnium, la thorie.

Dans les systèmes envisagés les structures des composés étudiés étaient des structures compactes, de haute symétrie, caractérisées par la coordination élevée des cations : 6, 7 ou 8. La cristallographie de ces phases est ainsi fondamentalement différente de la cristallographie de la silice et des silicates dans laquelle la coordination de l'élément tétravalent est invariablement 4, les coordinations supérieures ne pouvant être atteintes que sous pression.

Du point de vue cristallographique, les oxydes MO_2 se répartissent donc en deux groupes totalement

distincts : SiO_2 d'une part, TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 d'autre part.

C'est seulement dans la chimie de l'état solide de l'oxyde de germanium et des systèmes à base d'oxyde de germanium que nous pouvons espérer rencontrer les deux types structuraux, selon d'une part la température, la nature et la proportion, d'autre part de l'élément associé au germanium. En effet l'oxyde de germanium lui-même existe sous une forme quartz (coordination 4-2) et une forme rutile (coordination 6-3). Il apparaît donc susceptible de présenter un caractère intermédiaire entre ceux de la silice d'une part, des oxydes MO_2 de type rutile ou fluorine d'autre part.

Nous avons choisi comme oxydes associés à GeO_2 quelques oxydes d'éléments trivalents aussi divers que possible :

a) un oxyde d'un élément des périodes courtes :

Ce mémoire constitue une partie du travail de thèse de Doctorat ès Sciences-Physiques de Mme M. PEREZ Y JORBA soutenue à la Faculté des Sciences de Paris devant la Commission d'examen (M. G. CHAUDRON *Président* ; M. A. MICHEL, P. HAGENMULLER, R. COLLONGUES, *Examineurs*).

Le mémoire complet est déposé au C. N. R. S. sous le n° A. O. 3212.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6^e)

l'alumine. L'étude du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ permet d'apporter une confirmation indirecte à l'interprétation de certains phénomènes encore discutés du diagramme $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, système d'une extrême importance pratique ;

b) un oxyde d'un élément de transition : l'oxyde ferrique Fe_2O_3 ;

c) un oxyde d'un élément des groupes B : l'oxyde de gallium Ga_2O_3 .

Au cours de cette étude de nombreux composés

nouveaux ont été préparés ; les domaines de stabilité, et dans quelques cas, les structures ont été déterminés.

Ces composés peuvent être classés en deux groupes : certains d'entre eux rattachés aux silicates correspondants sont essentiellement déterminés du point de vue existence et structure par la préférence marquée du germanium pour la coordination 4 ; d'autres au contraire n'auront pas d'équivalent dans les silicates et leurs caractéristiques structurales dépendront beaucoup de la nature de l'élément trivalent.

État des connaissances actuelles sur les silicates d'aluminium et les phases stables du système alumine-silice

Les résultats obtenus dans l'étude des systèmes à base d'oxyde de germanium nous conduiront à une comparaison avec les systèmes correspondants à base de silice.

Pour effectuer cette comparaison il est nécessaire de rappeler l'état des connaissances actuelles sur le diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ tant au point de vue de la nature des phases intermédiaires que de leur stabilité.

Le système alumine-silice revêt une importance particulière, c'est l'un des plus étudiés de la technologie des matériaux réfractaires. De nombreux travaux lui ont été consacré mais l'ensemble des résultats est encore très discuté par suite des difficultés d'élaboration et d'étude des produits préparés.

Le seul composé connu du système a pour formule Al_2SiO_5 . Il présente plusieurs formes cristallines qui ont été préparées seulement par synthèse hydrothermale ou sous pression. Aucune d'elles ne doit en fait, figurer dans le diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Nous décrirons d'abord les 4 variétés cristallines du composé Al_2SiO_5 puis le diagramme d'équilibre alumine-silice.

A) Formes cristallines du composé Al_2SiO_5 .

Les quatre formes connues du composé Al_2SiO_5 sont indiquées dans le tableau suivant :

	Espèce minéralogique	Symétrie
État naturel ou synthèse hydrothermale ou sous pression	Cyanite ou disthène	Triclinique $\bar{p}1$
	Andalousite	Orthorhombique Pnnm
	Sillimanite	Orthorhombique Pbnm
Synthèse hydrothermale uniquement		Orthorhombique Pbam?

Les structures des trois premières formes sont déterminées (1) (2) (3) et présentent des analogies étroites.

Dans chaque cas on observe des chaînes d'octaèdres chacun occupé par un ion Al^{3+} ; ces chaînes sont parallèles à la direction [001], chaque octaèdre est relié par une arête à ses deux voisins.

Les trois structures diffèrent par le mode d'enchaînement de ces files d'octaèdres.

a) La structure de la sillimanite est constituée de chaînes d'octaèdres séparées par une double chaîne de tétraèdres (fig. 1). Les positions tétraédriques sont

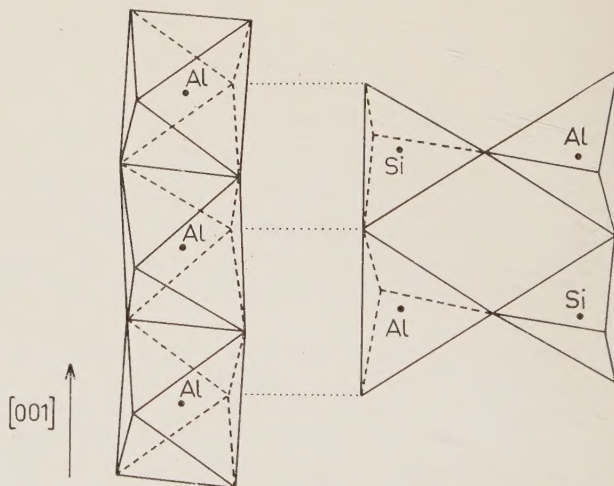


FIG. 1. — Structure de la sillimanite.

Sites octaédriques : Al^{3+} , site tétraédriques : Al^{3+} , Si^{4+} .

occupées alternativement, donc d'une manière ordonnée, par des ions aluminium et silicium. Les atomes d'aluminium possèdent deux coordinations 6 et 4.

b) La structure de l'andalousite est également caractérisée par une coordination différente des ions Al^{3+} . Suivant l'axe c il existe encore des chaînes d'octaèdres

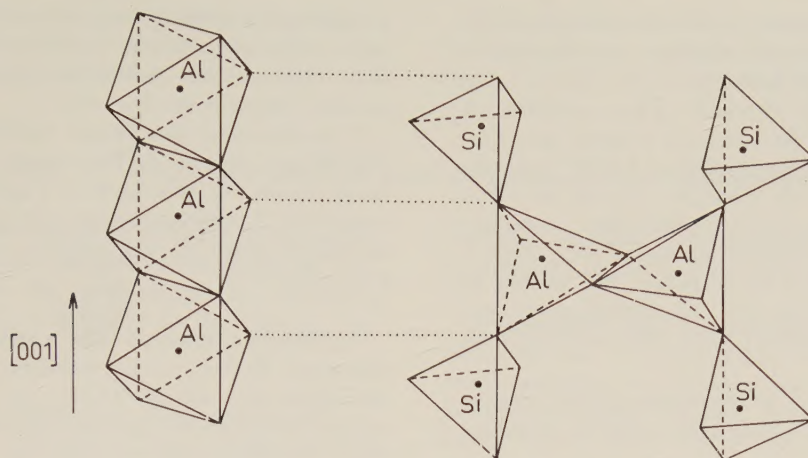


FIG. 2. — Structure de l'andalousite.

Sites octaédriques : Al^{3+} , sites tétraédriques : Si^{4+} , polyèdre coordination 5 : Al^{3+} .

mais reliées entre elles par une succession de tétraèdres et de polyèdres où l'aluminium possède une coordination 5 (fig. 2).

c) Dans la structure de la cyanite les chaînes d'octaèdres parallèles à $[001]$ sont liées par des files de tétraèdres et d'octaèdres. Ces derniers sont occupés par des ions Al^{3+} . Dans ce cas l'aluminium ne possède que la coordination 6. C'est la structure la plus compacte.

d) Enfin la structure de la forme de Al_2SiO_5 obtenue uniquement par synthèse hydrothermale n'est pas totalement éclaircie mais est très proche de celle de l'andalousite (4) (5) (6).

B) **Diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.** — Le diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ dont l'étude a été récemment reprise par Roy (7), présente une phase de type mullite dont la structure est apparentée étroite-

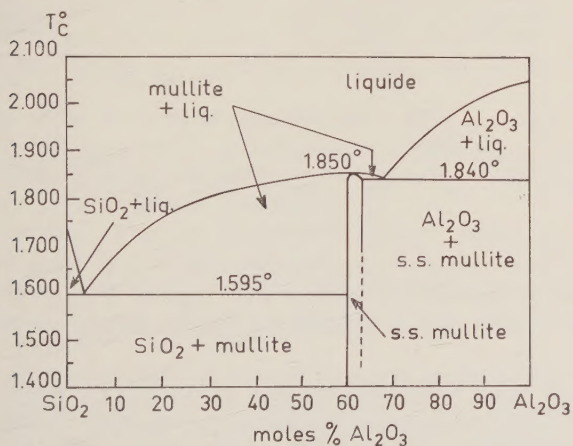


FIG. 3. — Diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Roy 1962)

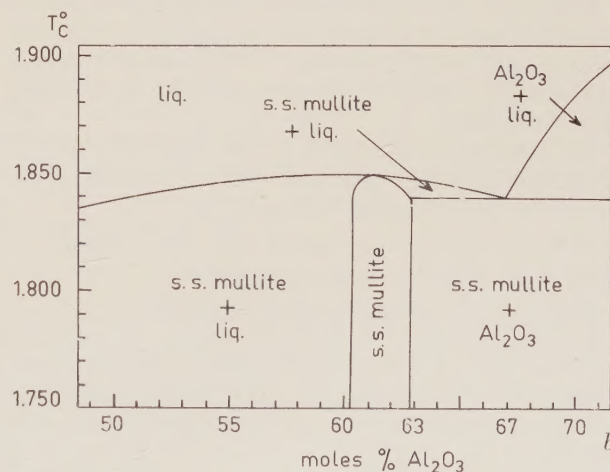
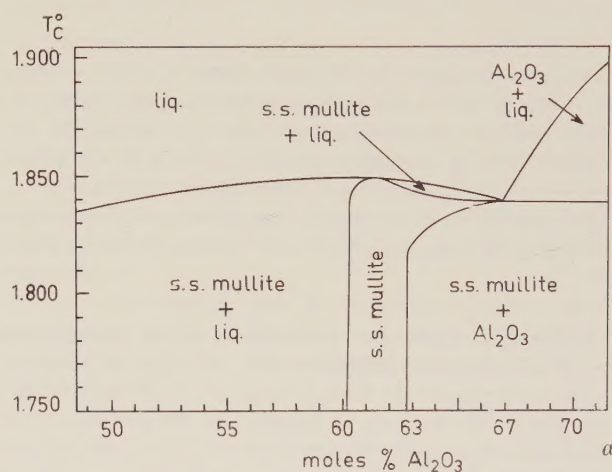


FIG. 4. — Domaine d'homogénéité possible de la phase type mullite au voisinage de la fusion.

ment à celles qui viennent d'être décrites. C'est la seule phase intermédiaire du système. Le diagramme d'équilibre est représenté figure 3.

La détermination du domaine d'homogénéité de la phase type mullite a été effectuée à haute température. L'examen des produits chauffés à 1 800° C montre qu'à cette température le domaine s'étend de 60 à 63 mol. p. 100 Al_2O_3 environ. Un échantillon contenant 63 mol. p. 100 Al_2O_3 chauffé au-dessus de 1 800° C présente de faibles traces de corindon. Par contre de nombreuses mullites préparées synthétiquement par fusion ont pour composition 2 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ soit 66,6 mol. p. 100 Al_2O_3 .

Devant la contradiction de ces résultats, Roy propose deux hypothèses quant à l'étendue réelle du domaine au-dessus de 1 800° C :

1° Au-dessus de 1 800° C le domaine s'élargit brusquement dans un faible intervalle de température jusqu'à une composition très voisine de celle de l'eutectique qui est d'environ 67 mol. p. 100. C'est le cas de la figure 4 a.

2° Dans une autre hypothèse la phase de type mullite de composition 2 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ préparée par fusion est métastable et sa composition est en réalité celle de l'eutectique. La composition 2 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ne s'intégrerait pas dans le domaine d'homogénéité (fig. 4 b).

La possibilité d'une perte d'oxygène avec formation de SiO au-dessus de 1 830° C a également été envisagée (8).

C) Comparaison des structures de la mullite et de la sillimanite. Identification de ces structures. — Le diagramme de Debye-Scherrer de la mullite est très proche de celui de la sillimanite. La structure est orthorhombique, le paramètre c étant égal à la moitié de celui de la sillimanite.

L'analogie des diagrammes de rayons X de ces deux phases a soulevé le problème des relations pouvant exister entre ces deux structures. Notamment la mullite peut-elle être considérée comme une forme désordonnée de la sillimanite?

La structure de la mullite a fait l'objet de plusieurs déterminations. Elle dériverait de la structure de la sillimanite de la manière suivante (9) :

1° Redistribution au hasard des ions silicium et aluminium dans les sites tétraédriques.

2° Retrait de quelques atomes d'oxygène.

3° Remplacement de quelques atomes de silicium par des atomes d'aluminium et déplacement de quelques cations des sites tétraédriques dans de nouveaux sites également tétraédriques mais inoccupés dans la sillimanite.

Ce modèle a été confirmé sur des monocristaux de compositions différentes (10) (11) (12) et la détermination précise de ces structures montre que la sillimanite est

un minéral possédant une structure ordonnée non lacunaire, alors que dans la mullite la répartition dans les sites tétraédriques est statistique et le réseau des anions comporte des lacunes.

L'identification des phases mullite et sillimanite est difficile par rayons X. Par contre une distinction des deux phases est très facile à l'aide de spectres infrarouge (13). Les spectres sont tout à fait caractéristiques au double point de vue position et profil des bandes d'absorption.

D) Stabilité relative des variétés cristallines du composé Al_2SiO_5 . — La stabilité relative des variétés cristallines du composé Al_2SiO_5 est l'objet d'une longue controverse dont les résultats récents paraissent cependant converger vers un ensemble cohérent.

La synthèse hydrothermale et la technique des hautes pressions ont tout d'abord été appliquées à l'élaboration de cyanite et de sillimanite synthétiques ainsi qu'à l'étude d'échantillons naturels sous différentes conditions de température et pression (14) (15).

De nombreux échecs ont été signalés quant à la synthèse de l'andalousite qui n'a été réalisée qu'à partir de cyanite (16).

Si les conditions opératoires c'est-à-dire les valeurs des températures et pressions requises pour les différents équilibres sont encore très discutées, du moins les auteurs (17) (18) s'accordent à proposer un diagramme $P - T$ tel qu'il est indiqué figure 5 (19).

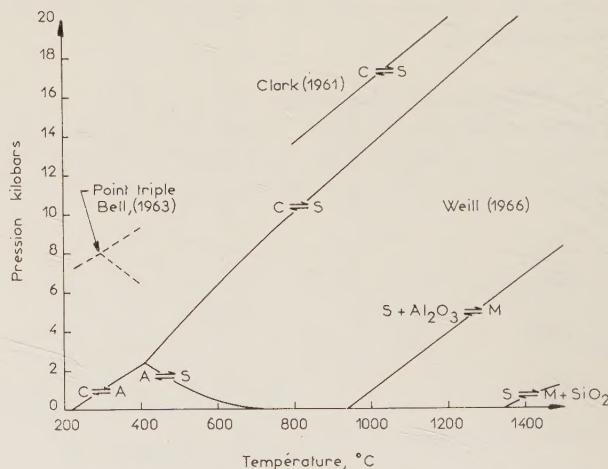


FIG. 5. — Courbes d'équilibre $P - T$ pour les différentes transformations du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. C = cyanite, A = andalousite, S = sillimanite, M = mullite.

Un point triple délimite trois régions dans le système et pour une pression constante de quelques kilobars il est possible d'observer en fonction de la température la succession

cyanite $\rightarrow$ andalousite $\rightarrow$ sillimanite.

Deux autres courbes font apparaître la décomposition de la mullite en sillimanite + corindon et celle de la sillimanite en mullite + tridymite.

Enfin signalons qu'aucun composé intermédiaire n'a été mis en évidence dans les systèmes $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (20), $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (21), $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (22).

Étude des composés $\text{A}_2^{3+} \text{GeO}_5$. Comparaison avec les composés correspondants à base de silice

Un certain nombre de composés à base de germanium possédant les structures décrites précédemment ont pu être identifiés lors de notre étude des systèmes $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$.

a) Composés type cyanite. — Trois composés possédant une structure triclinique type cyanite ont été préparés ce sont Fe_2GeO_5 (23), Al_2GeO_5 (24) (25), Cr_2GeO_5 . Il n'en existe pas dans le système $\text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3$.

Le composé Fe_2GeO_5 n'est stable que dans un faible intervalle de température $950^\circ \text{C} - 1\,020^\circ \text{C}$. Il ne possède pas d'autre forme allotropique et se décompose à $1\,020^\circ \text{C}$ en donnant l'oxyde de germanium et un second composé du système plus riche en oxyde de fer. D'autre part il est rigoureusement stœchiométrique.

Le diagramme de Debye-Scherrer du composé Fe_2GeO_5 obtenu par cristallisation d'un coprécipité à $1\,000^\circ \text{C}$ a été interprété à l'aide d'une maille triclinique dont les paramètres sont indiqués dans le tableau I où figurent également ceux de la cyanite Al_2SiO_5 (26) ainsi que ceux des autres phases du même type que nous avons pu préparer.

TABLEAU I

	a	b	c	α	β	γ
Al_2SiO_5 (26)	7,121	7,846	5,577	89°58'	101°09'	106°
Al_2GeO_5	7,213	8,910	5,673	89°52'	101°12'	105°48'
Fe_2GeO_5	7,768	8,581	6,088	90°07'	101°25'	106°06'
Cr_2GeO_5	7,418	8,256	5,767	90°53'	101°09'	105°31'

La phase de type cyanite identifiée dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ résulte de broyages et recuits successifs à $1\,050^\circ \text{C}$ d'un échantillon de composition Al_2GeO_5 préalablement chauffé à $1\,350^\circ \text{C}$.

Bien que cette phase n'ait pas été obtenue rigoureusement pure il semble qu'elle soit également stœchiométrique. Elle est stable entre $1\,000^\circ$ et $1\,130^\circ \text{C}$, température à laquelle elle se transforme en une phase de type mullite.

Le composé Cr_2GeO_5 isomorphe des deux précédents a été obtenu pur après chauffage à $1\,150^\circ \text{C}$ d'un mélange équimoléculaire des oxydes correspondants. L'obtention de cette phase est beaucoup plus rapide que celle des composés Fe_2GeO_5 et Al_2GeO_5 . Sa stabilité est plus grande. A $1\,350^\circ \text{C}$ température maximale de notre

étude elle ne subit ni transformation ni décomposition. Le composé Cr_2GeO_5 est stœchiométrique.

b) Composé type andalousite. — Aucun des trois composés qui viennent d'être décrits ne présente de forme andalousite. L'oxyde de gallium forme avec GeO_2 le composé Ga_2GeO_5 possédant cette structure stable entre $1\,080^\circ \text{C}$ et $1\,300^\circ \text{C}$, Ga_2GeO_5 est aussi stœchiométrique. La structure orthorhombique appartient au groupe Pnnm (2). Les paramètres sont les suivants :

$a = 8,419 \text{ \AA} \quad b = 8,457 \text{ \AA} \quad c = 5,824 \text{ \AA}$

c) Phases de type mullite. — La nouvelle phase résultant de la transformation de Al_2GeO_5 cyanite à $1\,100^\circ \text{C}$ présente un grand domaine d'homogénéité.

A $1\,350^\circ \text{C}$ ce domaine d'existence s'étend de 45 mol. p. 100 environ Al_2O_3 à 65 mol p. 100 Al_2O_3 . La composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ ou Al_2GeO_5 est comprise dans cet intervalle de composition et un échantillon contenant 66,6 mol. p. 100 Al_2O_3 présente des traces d'alumine α .

Nous avons signalé que la distinction mullite-sillimanite était facile à l'aide de spectres infra-rouge. En effet les spectres d'échantillons contenant 50 et 60 mol. p. 100 Al_2O_3 (fig. 6 a et b) sont tout à fait comparables à celui de la mullite $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ (fig. 6 c). La comparaison avec le spectre de la sillimanite (fig. 6 d) ne laisse aucune ambiguïté quant à la nature de la solution solide observée dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$.

La structure de la phase type mullite est orthorhombique et appartient au groupe Pbam (9).

Nous avons observé des variations de paramètres mises en évidence sur la figure 7 par le déplacement des interférences 420, 321 et 240 en fonction de la teneur en alumine. En effet dans le sens des teneurs croissantes en Al_2O_3 le paramètre a augmente alors que b et c diminuent (tableau II).

TABLEAU II

mol. p. 100 Al_2O_3		a	b	c
40	$(2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ GeO}_2)$	7,645	7,801	2,933
45		7,643	7,796	2,932
50	$(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2)$	7,648	7,793	2,930
60	$(3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ GeO}_2)$	7,664	7,780	2,926
66,6	$(2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2)$ traces $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$	7,672	7,779	2,924

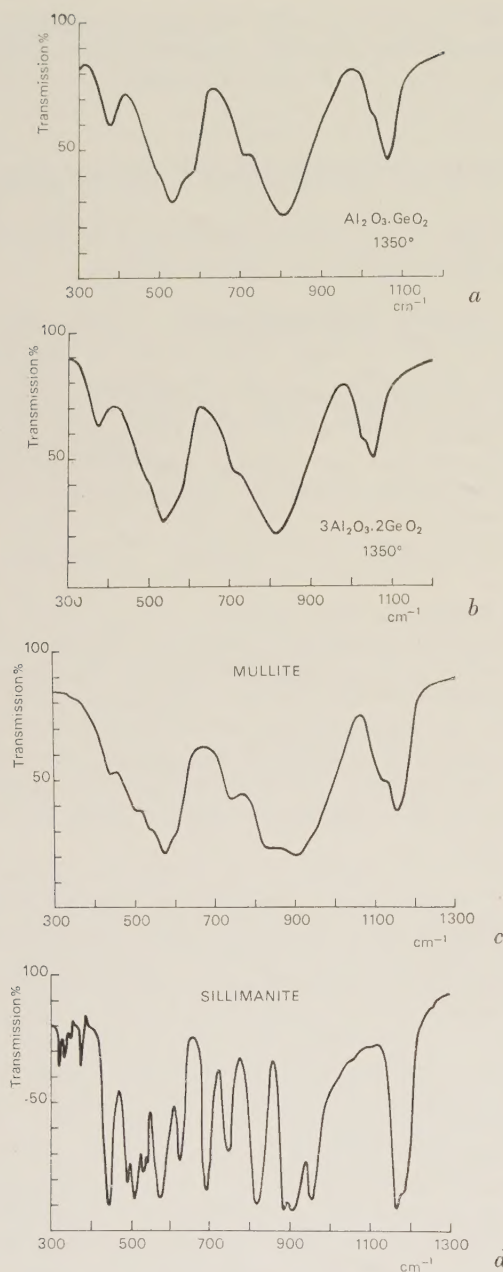


FIG. 6. — Spectres infra-rouges.

a) de la phase Al_2GeO_5 ; b) de la phase $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$; c) d'une phase type mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; d) de la sillimanite Al_2SiO_5 .

Si la limite du domaine d'homogénéité de la mullite est relativement facile à déterminer côté riche en alumine (apparition de $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ facilement détectable par rayons X) il n'en est pas de même côté riche en oxyde de germanium. En effet à 1350° C on se trouve en présence d'un domaine biphasé : mullite + phase liquide

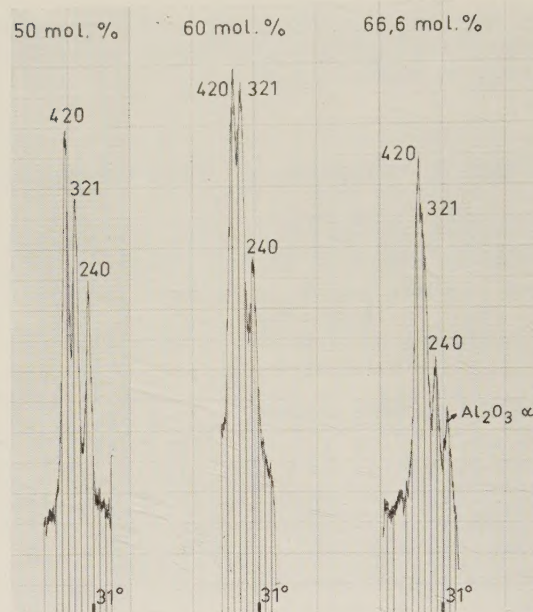


FIG. 7. — Mise en évidence des variations de paramètres de la solution solide type mullite en fonction de la teneur en alumine.

qui au refroidissement donne naissance à de l'oxyde de germanium vitreux. Sa présence ne peut être décelée par rayons X dans les échantillons portés à cette température. Un recuit de quelques minutes à 900° C suffit à le faire cristalliser; c'est ainsi que pour des teneurs comprises entre 0 et 40 mol. p. 100 Al_2O_3 nous avons pu le mettre en évidence. Par contre un échantillon contenant 45 mol. p. 100 Al_2O_3 ne présente pas de traces de GeO_2 après recuit à 900° C.

Nous avons tenté de doser cet oxyde vitreux par dissolution dans l'eau bouillante. Il semble que cette attaque ne soit pas sélective et que la phase de type mullite subisse une certaine hydrolyse.

Nous avons pu préparer une autre phase de type mullite dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$. Elle est également présente à la composition Ga_2GeO_5 et son domaine d'homogénéité est extrêmement réduit (solubilité de l'oxyde de gallium inférieure à 2 mol. p. 100, solubilité de l'oxyde de germanium nulle). Le spectre infra-rouge effectué sur un échantillon de composition Ga_2GeO_5 a confirmé la présence d'une structure mullite.

Les paramètres de cette phase sont les suivants :

$$a = 7,881 \text{ \AA} \quad b = 8,157 \text{ \AA} \quad c = 3,014 \text{ \AA}$$

d) **Le problème sillimanite-mullite dans le cas des composés $\text{A}_2^{3+}\text{GeO}_5$.** — Les limites du domaine de la phase mullite ont une importance vis-à-vis de la nature de la solution solide. Comme nous l'avons vu pour les silicates d'aluminium la mullite dérive de la sillimanite par substitution dans les sites cationiques

d'ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} et création de lacunes dans le réseau des anions.

La comparaison des bandes d'absorption des deux spectres infra-rouge correspondant aux compositions $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ et $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{GeO}_2$ ne fait pas apparaître de renseignements complémentaires sur la nature de la substitution des cations dans la solution solide.

Cependant par analogie avec les silicates d'aluminium, il est probable que cette substitution s'effectue dans les sites tétraédriques de la structure. Ce mécanisme peut être appliqué à la phase de type mullite dans le domaine de composition 50-65 mol. p. 100 Al_2O_3 . La phase Al_2GeO_5 n'est plus lacunaire en anions, et pour la solution solide plus riche en oxyde de germanium (possibilité d'existence d'un domaine monophasé entre 45 et 50 mol. p. 100 Al_2O_3) un autre mécanisme de substitution devra être envisagé.

L'existence du large domaine d'homogénéité de la phase de type mullite dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ ainsi que l'existence de Ga_2GeO_5 type mullite renforcent les conclusions récentes de certains auteurs (27) fondées sur la détermination précise des structures de la mullite et de la sillimanite.

La sillimanite peut s'écrire $\text{Al}[\text{SiAlO}_5]$ et une nouvelle formule $\text{Al}[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{11/2-x/2}]$ peut être attribuée à la mullite. x varie de 1,25 à 1,40 dans l'intervalle 60-66,6 mol. p. 100 Al_2O_3 . Ainsi la phase mullite mise en évidence dans le système alumine-silice ne doit pas être considérée comme un composé défini.

La présence de la phase mullite à la composition équimoléculaire est en faveur de cette hypothèse malgré l'absence à toute température d'interférences supplémentaires laissant supposer un ordre possible dans les sites tétraédriques.

Enfin l'étude de nombreuses mullites naturelles ou synthétiques à base de silice a montré que certains échantillons pouvaient présenter des degrés d'ordre attribués à une répartition plus ou moins ordonnée des lacunes anioniques de la structure (5) (28).

Nous n'avons pas observé dans notre étude de spectres diffus ou interférences supplémentaires indiquant des phénomènes comparables.

e) **Étude de quelques solutions solides** $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{GeO}_5$. — Nous avons préparé quelques solutions solides en substituant dans le composé Al_2GeO_5 des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} . L'ensemble

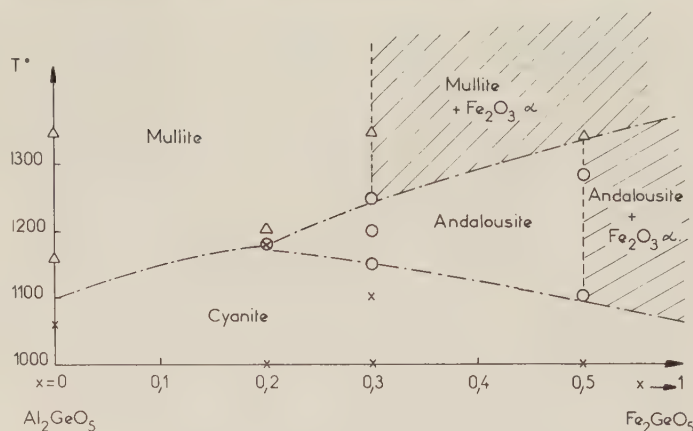


FIG. 8. — Schéma représentant les différentes formes des solutions solides $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{GeO}_5$ en fonction de la température.

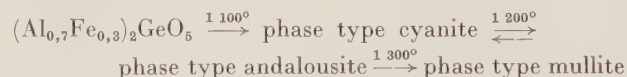
des résultats obtenus a été schématisé figure 8. x varie de 0 à 1 dans la formule $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{GeO}_5$.

Pour $x = 0$ et $x = 1$ les deux termes de la série, Al_2GeO_5 et Fe_2GeO_5 présentent nous l'avons vu, une forme de type cyanite. Il existe une solution solide continue de ce type, les membres intermédiaires pour $0,2 < x < 0,5$ étant d'ailleurs d'obtention très rapide.

Pour $x = 0,2$ apparaît une solution solide de type andalousite, elle n'est stable à cette composition que dans un très faible intervalle de température de l'ordre de 50° . Ce domaine s'élargit par augmentation de la teneur en Fe^{3+} mais la limite de substitution est atteinte pour $x = 0,5$ composition pour laquelle apparaît $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$.

Une phase de ce type avait déjà été signalée (29) (30). A 1350°C la limite de substitution dans la phase de type mullite est atteinte pour $x = 0,3$.

Par chauffage d'une phase de composition $(\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{GeO}_5$ nous avons observé les transformations suivantes :



Ces résultats sont en accord avec le diagramme P — T proposé pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ que nous avons déjà signalé.

Existence du métakaolin et sa transformation en mullite.

Étude de phénomènes comparables dans les systèmes



Les composés A_2^+GeO_5 qui viennent d'être décrits sont donc tout à fait comparables aux composés analogues à base de silice. L'étude de phases plus riches

en oxyde de germanium nous a permis de poursuivre cette analogie, en envisageant plus particulièrement les étapes intermédiaires de la déshydratation de la

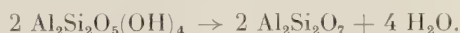
kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ dont le stade final est l'obtention d'une phase de type mullite.

La kaolinite appartient au groupe des phyllosilicates caractérisé par une structure lamellaire.

C'est un silicate dioctaédrique, deux positions octaédriques sur trois sont occupées par les ions trivalents. Sa structure est monoclinique : $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 8,90 \text{ \AA}$, $c = 7,25 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 12'$ (31).

De nombreux auteurs ont étudié la déshydratation de la kaolinite. L'hypothèse de Bradley et Nakahira (32) sur la nature des phases résultant de cette déshydratation apparaît comme l'étude fondamentale ayant reçu le plus de confirmations récentes.

Le chauffage entre 470°C et 900°C de la kaolinite conduit au métakaolin $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ suivant la réaction :

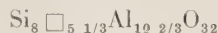


La structure exacte du métakaolin reste inconnue. Les paramètres a et b de la kaolinite paraissent conservés mais l'élimination de l'eau entraîne un effondrement de la structure suivant l'axe c et la nouvelle période n'a pu être déterminée avec certitude.

A 925°C le métakaolin se décompose pour donner une phase de type spinelle et de la silice :



Le composé $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ serait un spinelle normal, les ions Si^{4+} occupant la totalité des sites tétraédriques. Les ions Al^{3+} occupent uniquement des positions octaédriques dont certaines sont lacunaires et ce spinelle correspondrait à la formule



A partir de 1000°C la phase spinelle se décompose pour donner une phase de type mullite et de la silice, on aboutit à l'état stable du diagramme d'équilibre.

1° Mise en évidence du composé $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

L'étude du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ pour des teneurs en alumine comprises entre 0 et 50 mol. p. 100 nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un nouveau composé : $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. A 900°C ce composé est stœchiométrique. Au-dessus de cette température son domaine d'homogénéité s'élargit car il semble admettre une forte solubilité de l'oxyde de germanium. A 1100°C le domaine s'étend de 15 à 33,3 mol. Al_2O_3 la solubilité de l'alumine est nulle.

A 1200°C la phase $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ se décompose, il apparaît le domaine biphasé phase type mullite + phase liquide rencontrée précédemment.

Le diagramme de Debye-Scherrer obtenu à 1100°C est représenté figure 9. La structure de cette phase n'a pu être déterminée, cependant un certain nombre d'interférences peuvent être interprétées à l'aide de deux paramètres $a \sim 5,06 \text{ \AA}$ et $b \sim 9,18 \text{ \AA}$. Ce résultat est à rapprocher des observations faites sur le métakaolin. Cependant la décomposition de $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ne s'effectue en aucun cas par l'intermédiaire d'une phase spinelle. Dès 1200°C on obtient directement la phase de type mullite.

Aucun composé analogue n'a été observé dans les autres systèmes que nous avons étudiés.

2° Mise en évidence du composé $\text{Ga}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ nous avons pu mettre

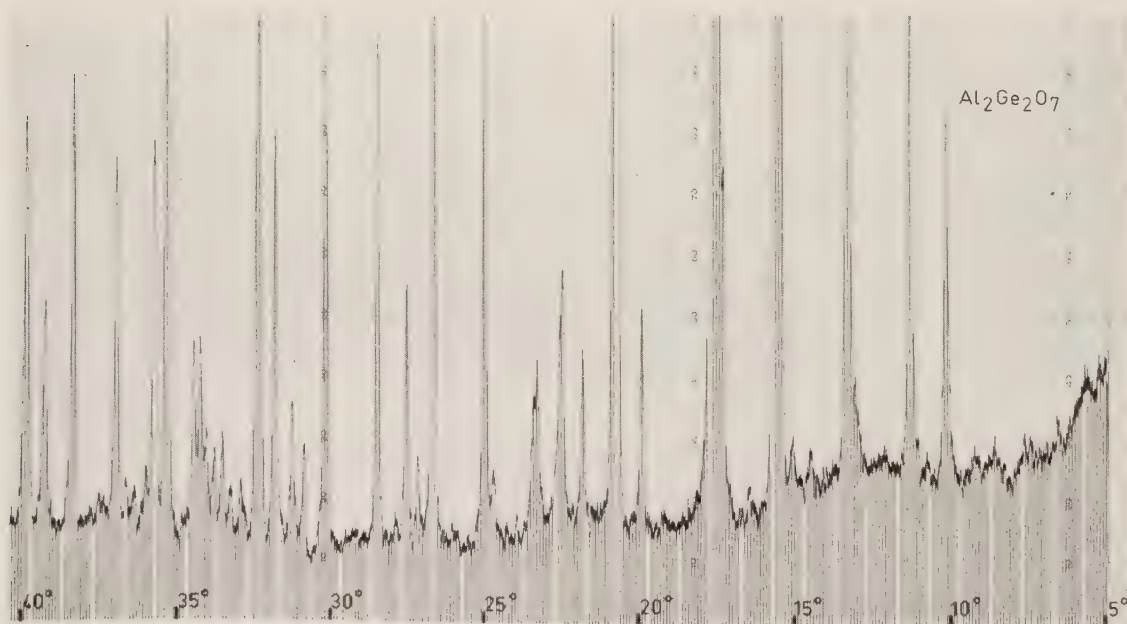


FIG. 9. — Diagramme de Debye-Scherrer du composé $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

en évidence un nouveau composé dont la composition est voisine de $\text{Ga}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (40 mol. p. 100 Ga_2O_3) (33). Son domaine de stabilité en température est fort réduit ($1\,000^\circ\text{--}1\,100^\circ\text{C}$) ce qui explique l'extrême difficulté d'obtenir ce composé pur. Il est stœchiométrique et se décompose à $1\,100^\circ\text{C}$ avec apparition du composé Ga_2GeO_5 andalousite et une phase liquide.

La structure du composé $\text{Ga}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ n'a pas été déterminée. En particulier il ne paraît y avoir aucun rapprochement possible avec la phase spinelle $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ observée lors de la décomposition du métakaolin.

L'ensemble des phases rencontrées dans la première partie de notre étude et pour lesquelles nous avons pu effectuer une comparaison avec les silicates d'aluminium est reporté dans le tableau III.

pour un environnement octaédrique par suite de la répartition des 3 électrons dans le triplet de basse énergie de la sous-couche 3d. La structure cyanite est donc favorisée pour l'oxyde de chrome trivalent.

L'oxyde de fer Fe_2O_3 conduit également à une seule forme du composé Fe_2GeO_5 de type cyanite. L'ion Fe^{3+} ne possède pas de préférence marquée pour une coordination octaédrique ou tétraédrique. Le composé Fe_2GeO_5 adopte à basse température la forme allotropique dans laquelle l'élément trivalent possède la coordination la plus élevée.

Il faut noter l'absence de la forme cyanite pour le composé Ga_2GeO_5 . La mise en évidence d'une telle structure dans une solution solide $(\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{GeO}_5$ ($r_{\text{Ga}^{3+}} = 0,62$; $r_{\text{moyen Al}_{0,1}+\text{Fe}_{0,9}} = 0,62$) montre que

TABLEAU III

A^{3+} élément du groupe III			A^{3+} élément de transition		
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ « $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ » métakaolin « $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ » spinelle « Al_2SiO_5 » cyanite « Al_2SiO_5 » andalousite « Al_2SiO_5 » sillimanite $\text{Al}\left[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{11}-\frac{x}{2}\right]$ mullite	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ Al_2GeO_5 cyanite $\text{Al}\left[\text{Ge}_2-x\text{Al}_x\text{O}_{11}-\frac{x}{2}\right]$ mullite	$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ $\text{Ga}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Ga_2GeO_5 andalousite Ga_2GeO_5 mullite	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ Cr_2GeO_5 cyanite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ Fe_2GeO_5 cyanite	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ $(\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{GeO}_5$ cyanite $(\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{GeO}_5$ andalousite $(\text{Al}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{GeO}_5$ mullite

Les composés entre « » sont métastables.

Nous avons choisi pour des raisons de stabilité et de rayon ionique de l'ion trivalent deux oxydes d'éléments du groupe III : Al_2O_3 et Ga_2O_3 et deux oxydes d'éléments de transition Cr_2O_3 et Fe_2O_3 .

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 conduit à une seule forme du composé Cr_2GeO_5 : la forme cyanite. Dans cette structure l'élément trivalent ne possède que la coordination 6 et l'on connaît la préférence de l'ion Cr^{3+} ($3d^3$)

d'autres considérations que le facteur dimensionnel devront être envisagées.

Il est remarquable de constater que la succession cyanite $\rightarrow$ andalousite $\rightarrow$ mullite observée pour certaines solutions solides $\text{Al}_2\text{GeO}_5 - \text{Fe}_2\text{GeO}_5$ correspond à une diminution de la coordination d'une partie des ions trivalents en fonction de la température.

Nouveaux composés de formule générale $\text{A}^{3+}_4\text{GeO}_8$

L'analogie des systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ étudiés, avec le système alumine-silice se limite aux composés qui viennent d'être décrits. Dans les systèmes à base d'oxyde de germanium nous avons pu préparer un certain nombre de composés nouveaux de formule générale $\text{A}^{3+}_4\text{GeO}_8$.

I. — Le composé Fe_4GeO_8 . — Le composé Fe_4GeO_8 est stable de la température ordinaire à $1\,150^\circ\text{C}$ et

se décompose ensuite pour donner l'oxyde Fe_2O_3 et une phase liquide qui donne naissance au refroidissement à l'oxyde de germanium vitreux.

A la suite de traitements thermiques à différentes températures nous avons noté une modification du diagramme de Debye-Scherrer du composé Fe_4GeO_8 .

a) Après chauffage à 830°C d'un coprécipité de composition $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ le produit obtenu présente un

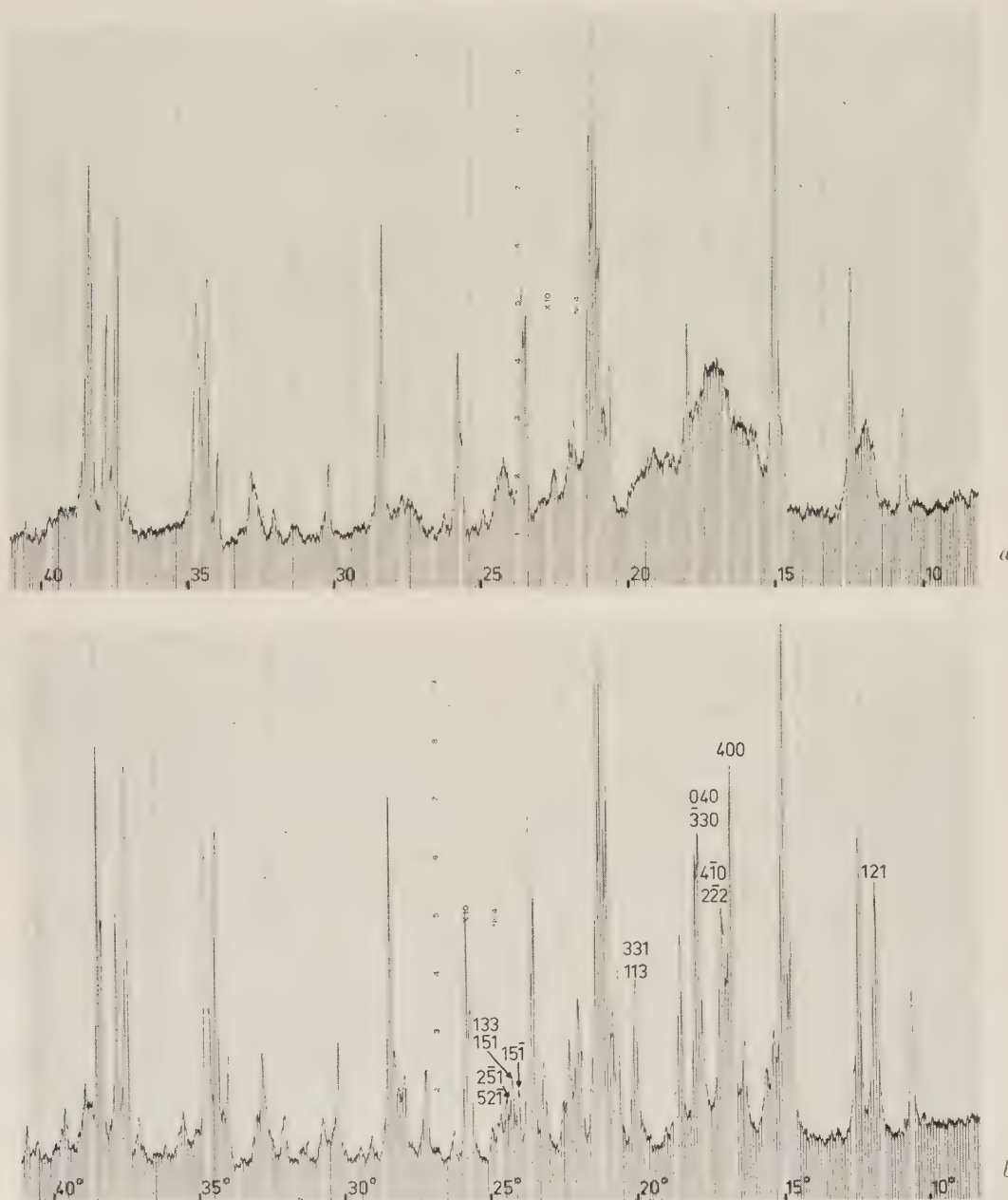


FIG. 10. - Diagramme de Debye-Scherrer du composé Fe_4GeO_8 .

a) Après chauffage du coprécipité à 830°C ; b) après chauffage à 1100°C , exemple : 121, 400 raies fines provenant des anomalies du fond continu, 331 interférence nouvelle.

diagramme de Debye-Scherrer représenté figure 10 a. Ce diagramme présente d'une part des interférences fines, d'autre part des anomalies diffuses du fond continu. L'ensemble du spectre de raies fines peut être interprété à l'aide d'une maille triclinique de paramètres :

$$\begin{array}{lll} a = 6,202 \text{ \AA} & b = 11,695 \text{ \AA} & c = 8,271 \text{ \AA} \\ \alpha = 91^\circ 09' & \beta = 90^\circ 12' & \gamma = 93^\circ 18' \end{array}$$

b) Après chauffage à 1100°C de ce même produit nous obtenons une phase dont le diagramme de Debye-Scherrer (fig. 10 b) se déduit du précédent de la manière suivante : les interférences principales demeurent inchangées, les anomalies du fond continu se résolvent en raies fines, des interférences nouvelles apparaissent. L'ensemble du diagramme peut être interprété à l'aide d'une maille triclinique dont le paramètre a' est le

double du paramètre a de la maille précédente, les autres paramètres étant identiques.

Le composé obtenu par réaction à l'état solide présente un spectre identique à celui de la figure 10 *b*. La forme du composé Fe_4GeO_8 observée à 830°C est métastable. Les propriétés magnétiques du composé Fe_4GeO_8 n'ont pas permis de préciser la structure cristalline.

Des mesures de susceptibilités magnétiques ont été effectuées entre 77°K et $1\,200^\circ\text{K}$. Les valeurs de χ ont montré que la courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ suivait la loi de

Curie-Weiss entre 600° et $1\,200^\circ\text{K}$ avec $\frac{1}{\chi} = \frac{T + 600}{13,2}$, la constante de Curie atomique étant égale à $13,2$ (*).

En dessous de 500°K les valeurs des susceptibilités deviennent anormalement élevées et la courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ n'est plus linéaire. Deux remarques peuvent être faites au sujet de ces résultats.

1° La discontinuité dans la variation de la susceptibilité magnétique entre 300° et 500°K pourrait être attribuée à un changement de structure à haute température. Cependant des diagrammes de rayons X effectués depuis la température ordinaire jusqu'à $1\,000^\circ\text{C}$ n'ont révélé aucune variation indiquant une structure différente.

2° La constante de Curie rapportée à un seul ion

fer $\frac{13,2}{4} = 3,3$ est faible par rapport à la constante de

Curie du $\text{Fe}^{3+} = 4,375$. Une première hypothèse serait la possibilité d'existence de deux types de sites pour les ions Fe^{3+} , un de ces ions occupant un site particulier avec peut-être un mode de liaison différent, trois ions fer seulement interviendraient dans le moment total. Nous avons tenté sans succès de vérifier cette hypothèse par l'étude du spectre Mossbauer.

Les spectres infra-rouge des deux formes du composé Fe_4GeO_8 sont étroitement apparentés comme le sont les diagrammes de rayons X. Le spectre de la variété basse température est nettement plus diffus que l'autre ce qui semble indiquer la possibilité d'une transformation ordre-désordre. D'autre part les bandes d'absorption observées suggèrent fortement un entourage tétraédrique des ions germanium.

Les diagrammes de Debye-Scherrer du composé Fe_4GeO_8 présentent des groupes d'interférences dont les positions ne sont pas très éloignées de celles d'un spinelle. Il semble que la structure ne se rattache plus à celles des silicates mais appartienne au groupe des structures compactes. Une partie des ions Fe^{3+} se trouve probablement en position octaédrique.

Dans l'impossibilité de mettre directement en évidence différents types de coordination pour les ions Fe^{3+} , nous avons tenté d'effectuer des substitutions dans le composé Fe_4GeO_8 .

1° La substitution d'ions Fe^{3+} par des ions Cr^{3+}

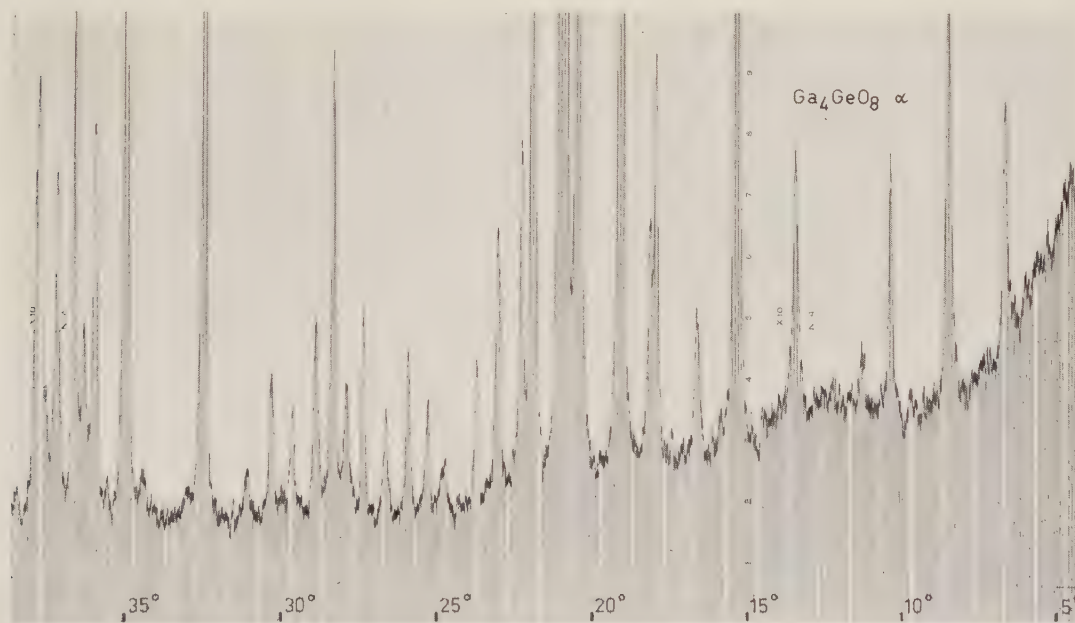


FIG. 11. — Diagramme de Debye-Scherrer du composé $\text{Ga}_4\text{GeO}_8\alpha$ obtenu à 950°C .

(*) Ces mesures ont été effectuées par MM. Poix et Bernier que nous remercions bien sincèrement.

est impossible et le composé Cr_4GeO_8 n'existe pas. Considérant toujours la préférence marquée de l'ion Cr^{3+} pour les sites octaédriques, il est vraisemblable que certains ions Fe^{3+} possède une coordination différente de 6, d'où l'absence du composé Cr_4GeO_8 .

2° Le remplacement de 10 p. 100 des ions Fe^{3+} par des ions Al^{3+} est possible dans la forme désordonnée uniquement. A $1\,000^\circ\text{C}$ la phase $(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_4\text{GeO}_8$ est totalement détruite. L'ion Al^{3+} doit posséder un rayon ionique trop faible pour que la structure soit stable.

3° La substitution d'ions Ge^{4+} par des ions Ti^{4+} n'a pu être réalisée, ceci semble confirmer l'entourage tétraédrique de l'ion tétravalent.

II. — **Le composé Ga_4GeO_8 .** — Dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, nous avons pu préparer pour une composition identique en oxyde trivalent (66 mol. p. 100 Ga_2O_3) un composé nouveau Ga_4GeO_8 (33). Ce composé rigoureusement stoechiométrique présente une transformation allotropique à $1\,050^\circ\text{C}$. La forme α est stable de la température ordinaire à $1\,050^\circ\text{C}$, son diagramme de Debye-Scherrer est représenté figure 11.

La forme β de haute température du composé Ga_4GeO_8 est stable de $1\,050^\circ\text{C}$ à $1\,330^\circ\text{C}$, température à laquelle, elle se décompose pour donner la solution solide de type mullite et de l'oxyde de gallium Ga_2O_3 .



Le diagramme de Debye-Scherrer de $\text{Ga}_4\text{GeO}_8\beta$ est représenté figure 12.

Les structures des deux formes du composé Ga_4GeO_8 n'ont pas été déterminées cependant, il est à noter qu'il n'existe aucune analogie des diagrammes de rayons X avec celui du composé Fe_4GeO_8 .

Il ne se forme pas de composé Al_4GeO_8 stable dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$. Cependant par coprécipitation et cristallisation à $1\,000^\circ\text{C}$ nous avons obtenu une phase métastable isomorphe de $\text{Ga}_4\text{GeO}_8\beta$.

III. — **Forme métastable des composés Ga_4GeO_8 et Fe_4GeO_8 .** — Par cristallisation à 910°C d'un coprécipité de composition $2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ nous avons pu préparer une forme métastable du composé Ga_4GeO_8 . Nous avons pu interpréter le diagramme de ce composé (fig. 13) à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres $a = 5,728\text{ \AA}$, $c = 9,195\text{ \AA}$. Le composé Fe_4GeO_8 possède une forme analogue, également métastable qui a été obtenue par cristallisation à 850°C . Les paramètres de cette forme hexagonale sont $a = 5,794\text{ \AA}$, $c = 9,351\text{ \AA}$.

Les phases Ga_4GeO_8 et Fe_4GeO_8 ainsi observées sont isomorphes d'une série de composés de formule générale $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$. La structure du composé $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ hexagonal groupe $\text{P6}_3\text{mc}$ (34) est constituée d'un réseau double hexagonal compact d'ions oxygène. Les couches d'oxygène ainsi formées sont séparées par des couches alternées de zinc et de molybdène. Les atomes de molybdène sont en position octaédrique. La moitié des atomes de zinc est en position octaédrique alors que l'autre moitié est en position tétraédrique. On remarquera l'existence de la coordination 6 assez rare pour Zn^{+2} .

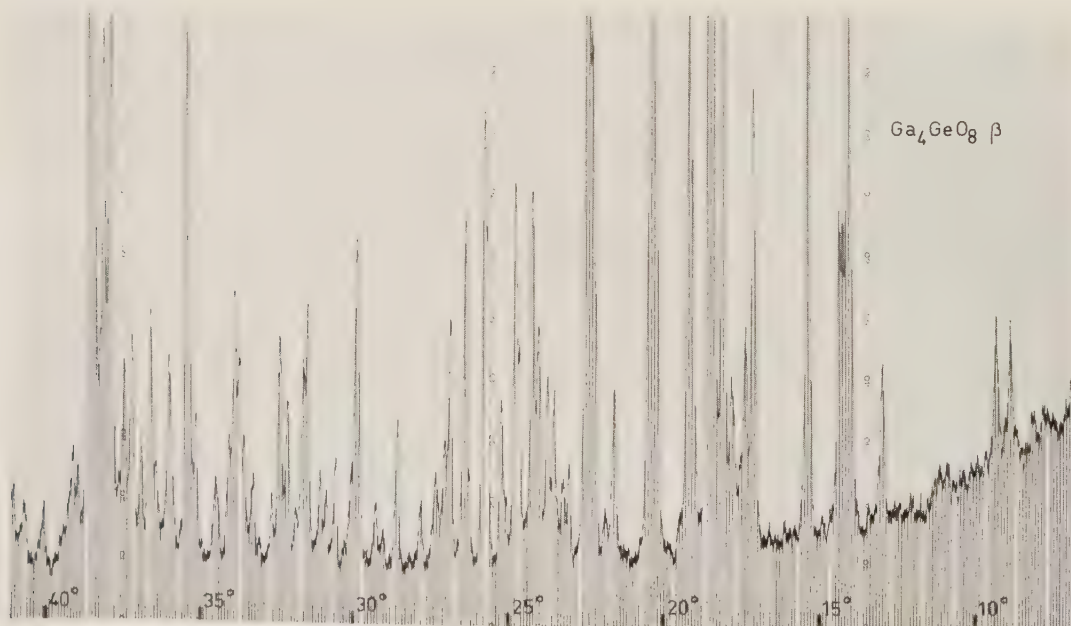


FIG. 12. — Diagrammes de Debye-Scherrer du composé $\text{Ga}_4\text{GeO}_8\beta$ obtenu à $1\,000^\circ\text{C}$.

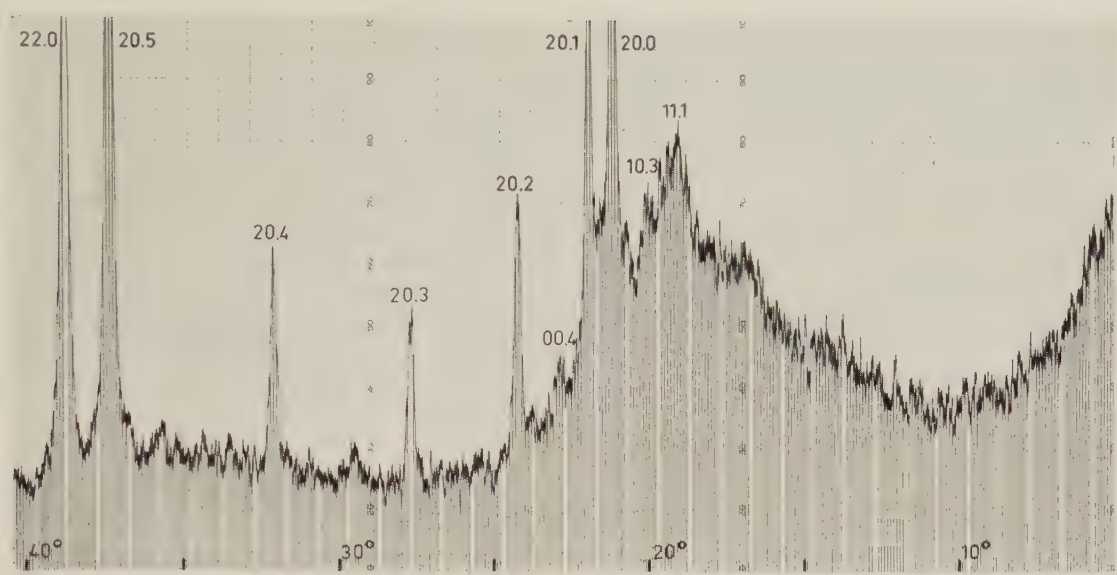


FIG. 13. — Diagramme de Debye-Scherrer du composé métastable Ga₄GeO₈ hexagonal.

On peut supposer que dans les composés A₄³⁺GeO₈ la répartition est la suivante :

tétraèdre	octaèdre	octaèdre	
Zn _I	Zn _{II}	Mo ₃	O ₈
Ge	Ga	Ga ₃	O ₈
Ge	Fe	Fe ₃	O ₈

Le tableau IV résume l'ensemble des résultats que nous avons obtenu sur l'existence des composés A₄³⁺GeO₈.

La formation de composés A₄³⁺GeO₈ stables semble liée à la possibilité pour l'élément trivalent d'adopter une coordination différente de 6.

Au contraire dans les variétés métastables de Ga₄GeO₈

et Fe₄GeO₈ l'élément trivalent est uniquement hexacoordiné.

TABEAU IV

Tendance à adopter la coordination 6 dans les oxydes →.

	Ga ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
Formes stables	$\begin{matrix} \alpha \\ \rightleftharpoons \\ \beta \end{matrix}$ 1050°	+	/	/
Formes métastables	+	+	+	/

CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats que nous venons de décrire nous conduit à proposer des diagrammes d'équilibre pour les systèmes GeO₂ — Al₂O₃, GeO₂ — Ga₂O₃, GeO₂ — Fe₂O₃ (fig. 14, 15 et 16).

Le diagramme d'équilibre du système GeO₂ — Al₂O₃ (fig. 14) que nous avons déterminé est sensiblement différent d'un diagramme proposé récemment (35) dans lequel n'apparaissent aucun des deux composés Al₂Ge₂O₇ et Al₂GeO₅. Les phases qui ont été mises en évidence dans ces systèmes peuvent être séparées en deux groupes :

1° Les phases comparables aux silicates d'aluminium.

Une phase de type mullite a été mise en évidence dans le système GeO₂ — Al₂O₃. Son large domaine d'homogénéité comprenant la composition équimoléculaire Al₂GeO₅ permet de renforcer l'hypothèse selon laquelle la mullite serait une forme désordonnée de la sillimanite. Un phénomène analogue a été observé pour la phase Ga₂GeO₅ présentant la structure mullite à haute température.

On notera que la stabilité de la phase mullite, phase désordonnée, décroît à mesure que le rayon ionique

une coordination différente de 6. Cette stabilité décroît à mesure que cette aptitude diminue :

Ga_4GeO_8 (α et β) stable jusqu'à 1 330° C.

Fe_4GeO_8 stable jusqu'à 1 150° C.

Al_4GeO_8 seulement sous forme métastable isomorphe de $\text{Ga}_4\text{GeO}_8\beta$.

Cr_4GeO_8 pas de composé.

Au contraire dans les formes métastables de Ga_4GeO_8 et Fe_4GeO_8 l'élément trivalent adopte la coordination 6.

Bien que l'oxyde de germanium possède à basse température une forme rutil, la tendance à la coordination 6 n'apparaît dans aucun des composés inter-

médiaires mis en évidence dans les trois diagrammes d'équilibre qui ont été déterminés.

Cependant les systèmes formés par l'oxyde de germanium avec les oxydes des métaux trivalents se distinguent des systèmes correspondants à base de silice :

d'une part, par la formation à l'état stable de composés n'apparaissant dans les systèmes à base de silice que sous forme métastable (A_2GeO_5) ;

d'autre part, par la formation de nombreux composés nouveaux (A_4GeO_8) inconnus dans les silicates et dont les structures et les propriétés dépendent dans une large mesure de la nature de l'élément trivalent.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. W. BURNHAM. — *Z. für kristallogr.*, 1963, **118**, 5/6, 127-148.
2. C. W. BURNHAM et M. J. BURGER. — *Z. für kristallogr.*, 1961, **115**, 3/4, 269-290.
3. C. W. BURNHAM. — *Z. für kristallogr.*, 1963, **118**, 1/2, 337-360.
4. D. M. ROY. — *Am. Mineral.*, 1954, **39**, 1/2, 140-143.
5. S. ARAMAKI et R. ROY. — *Am. Mineral.*, 1963, **48**, 1322-1347.
6. G. TURCO. — *C. R.*, 1964, **258**, 3331.
7. S. ARAMAKI et R. ROY. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, vol. **45**, 229-242.
8. K. KONOPICKY. — *Forschung Landes Nordrhein Westfalen*, 1965, 1551.
9. S. SADANAGA, M. TOKONAMI et Y. TAKEUCHI. — *Acta Cryst.*, 1962, **15**, 65.
10. C. W. BURNHAM. — *Carnegie Institution of Washington. Year book*, 1962, 158-165.
11. C. W. BURNHAM. — *Carnegie Institution of Washington. Year book*, 1963, 223-228.
12. S. DUROVIC. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, vol. **45**, 157-160.
13. P. TARTE. — *Silicates Industriels*, 1959, **24**, 7.
14. S. CLARK, E. C. ROBERTSON et F. BIRCH. — *Am. J. of Science*, 1957, **255**, 628-640.
15. S. CLARK. — *Am. J. of Science*, 1961, **259**, 641-650.
16. D. F. WEILL. — *Am. Mineral.*, 1963, **48**, 944-946.
17. R. C. DE VRIES. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1964, 230-237.
18. D. R. WALBAUM. — *Am. Mineral.*, 1965, **50**, 186-195.
19. D. F. WEILL. — *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1966, **30**, 223-237.
20. F. P. GLASSER. — *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 2085.
21. A. MUAN. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1960, **43**, 531.
22. E. F. OSBORN et A. MUAN. — *Am. Ceram. Soc.*, Ceramic Foundation, 1960.
23. M. PEREZ Y JORBA et R. COLLONGUES. — *C. R.*, 1966, **262**, 275-277.
24. M. PEREZ Y JORBA, P. TARTE et R. COLLONGUES. — *C. R.*, 1963, **257**, 3417.
25. M. PEREZ Y JORBA. — *Silicates Industriels*, 1968, **1**, 1-7.
26. B. J. SKINNER, S. CLARK et D. E. APPELMAN. — *Am. J. of Science*, 1961, **259**, 651-658.
27. S. DUROVIC. — *Ber. Deut. Keram. Soc.*, 1963, **40**, 287-293.
28. S. O. AGRELL et J. V. SMITH. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1960, 69-76.
29. G. GELSDORF, H. MULLER-HESE et H. E. SCHWIETE. — *Sprechsaal für keramik*, 1961, **94**, 502-508.
30. G. GELSDORF et H. MULLER-HESE. — *Sprechsaal für keramik*, 1962, **10**, 289-291.
31. G. W. BRINDLEY et K. ROBINSON. — *Minéral. Mag.*, 1946, **27**, n° 194, 242-253.
32. G. W. BRINDLEY et M. NAKAHIRA. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, 311-324.
33. PEREZ Y JORBA et R. COLLONGUES. — *C. R.*, 1969, **268**, 601-603.
34. G. B. ANSELL et L. KATZ. — *Acta Cryst.*, 1966, **21**, 482.
35. J. L. MILLER, G. MCCORMICK et S. G. AMPIAN. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, vol. **50**, 268-269.

